

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-288972
(43)Date of publication of application : 18.10.1994

(51)Int.Cl. G01N 27/414

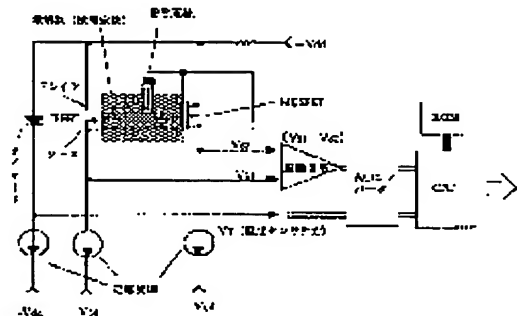
(21)Application number : 05-095478 (71)Applicant : SHINDENGEN ELECTRIC MFG CO LTD
(22)Date of filing : 30.03.1993 (72)Inventor : ITO YOSHITAKA
KUWABARA KIMIKO

(54) ION SENSOR AND ION MEASURING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the measurement accuracy of a pH meter by solving the problem of temperature compensation.

CONSTITUTION: A source follower circuit is constituted in such a way that constant-current circuits are respectively connected to an ISFET (ion sensitive field effect transistor), MOSFET (metal gate field effect transistor), and diode (for compensating temperature) D composed of one chips formed in isolated island-like silicon bodies of a device and constant voltages are applied across the drains of the FETs and diode D. Then error differences between the potential at a reference electrode and sensitivity of a sensor caused by the temperature are compensated so as to improve the pH measurement accuracy by sending the temperature data of a solution from the temperature sensors of the diode, etc., to a CPU through an A/D converter together with the differential outputs of the source voltages of the ISFET and MOSFET.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.06.1997
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number] 3112599
[Date of registration] 22.09.2000
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-288972

(43)公開日 平成6年(1994)10月18日

(51)Int.Cl.⁵
G 0 1 N 27/414

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7363-2 J

G 0 1 N 27/ 30

3 0 1 R

7363-2 J

3 0 1 X

7363-2 J

3 0 1 G

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-95478

(22)出願日 平成5年(1993)3月30日

(71)出願人 000002037

新電元工業株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72)発明者 伊藤 善孝

埼玉県飯能市南町10番13号新電元工業株式
会社工場内

(72)発明者 桑原 君子

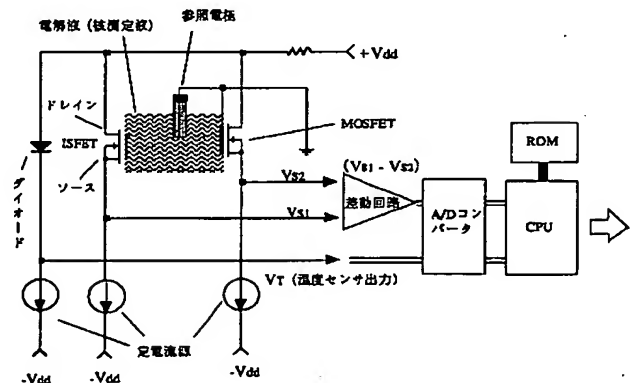
埼玉県飯能市南町10番13号新電元工業株式
会社工場内

(54)【発明の名称】 イオンセンサ及びイオン測定方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 本発明は、温度補償の問題に簡単な解決策を与えるものでpH計の測定精度の向上したpH計の製作に寄与するものである。また、本発明は、従来のISFETを用いたpH計の測定精度を大幅に向上させ、0～50℃の温度変化に対して±0.01～±0.1pHを実現しようとするもので、高精度のpH計をISFETを用いて実現するのに大きく可能性を開くものである。

【構成】 分離された島状シリコン内にISFETとMOSFETとダイオードDをワンチップ化したデバイスのそれぞれに定電流回路を接続し、定電圧電源からFETのドレインとダイオードに一定電圧を供給したソースフォロア回路で、ISFETとMOSFETのそれぞれのソース電圧の差動出力と共にダイオードなどの温度センサからの溶液温度のデータをA/Dコンバータを通してCPUにデータを送り計算することにより、参照電極の電位とセンサ感度の温度による誤差を補償することによりpHの測定精度を向上させたことを特徴とするイオンセンサの構成法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 PN接合により夫々分離され島状シリコン内においてゲート絶縁膜上にイオン感応膜被着したイオン感応電界効果トランジスタ（ISFET）と、金属もしくはポリシリコンを被着したMOS形電界効果トランジスタ（MOSFET）及び温度補償用素子を設けたことを特徴とするイオンセンサ。

【請求項2】 MOSFETのゲート電極をアース電位もしくは一定電位に接続したことを特徴とする特許請求の範囲1項記載のイオンセンサ。

【請求項3】 ISFETとMOSFETのドレイン電圧、及び、ドレイン電流をともに一定にするソースフォロア回路構成とした差動回路構成で、基準電極として内部液形の銀—塩化銀電極を使用、二つのFETソース電圧の差動出力を取り出すことを特徴とするイオン測定方法。

【請求項4】 ISFET/MOSFETペアの差動出力の温度変化を上記温度センサの温度データを用いてCPUにより計算することで温度変化による特性変動を補償するようにしたことを特徴とするイオン測定方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する分野の説明】 本発明は半導体デバイスを用いたイオンセンサ及びそのイオン測定方法に関するものである。

【0002】

【従来技術】 イオン感応電界効果トランジスタ（以下ISFET）の実用上の問題として、溶液の温度変化に対して、ISFETが温度変化することにより、その出力電圧が誤差を生じる事である。従来、この解決策として、（1）ISFETのドレイン電流を温度変化のないような適当な値に設定するIQ法と呼ばれ

（2）

る方法、（2）あらかじめ、ドレイン電流をある値に設定して、そこでのFETの温度係数を製品分布から推定してある値を決定し、これとダイオードの正方向電圧降下の温度係数などを用いる温度センサからのデータを用いて、CPUに計算させて結果として温度補償する方法などがとられていた。

【0003】

【従来技術の問題点】 然し乍ら、上記の従来技術は個々のFETの温度特性にバラツキがあるので（1）では温度係数がゼロのドレイン電流を個々に測定しなければならず、また（2）のようなCPUを用いたISFETの温度補償は、図1に示すような回路構成で、ISFETと温度センサとを組み合わせあらかじめドレイン電流を一定値に決定し、そこでのISFETの温度係数をその生産分布から見積もった値をCPUにメモリさせ、上記の温度センサの温度データからすでにメモリされたそれぞれの温度における温度特性曲線からCPUが計算し、

その出力電圧に温度の補正を行うように構成されている。しかし、この方法ではISFETの特性は $\pm 0.5 \text{ mV}/^\circ\text{C}$ くらいのバラツキがあるので、 $\pm 25^\circ\text{C}$ の温度変化で、ISFET間で $\pm 0.2 \text{ pH}$ も出力値が変化するので測定精度が低かった。したがって、このような方法ではpH計として $0 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲で $\pm 0.2 \text{ pH}$ を越える精度のpH計を得るのは困難であった。

【0004】

【発明の目的】 本発明は、上記の温度補償の問題に簡単な解決策を与えるものでpH計の測定精度の向上したpH計の製作に寄与するものである。また、本発明は、従来のISFETを用いたpH計の測定精度を大幅に向上させ、 $0 \sim 50^\circ\text{C}$ の温度変化に対して $\pm 0.01 \sim \pm 0.1 \text{ pH}$ を実現しようとするもので、高精度のpH計をISFETを用いて実現するのに大きく可能性を開くものである。

【0005】

【課題を解決するための本発明の手段】

（3）

本発明は分離された島状シリコン内にISFETとMOSFETとダイオードをワンチップ化したデバイスのそれぞれに定電流回路を接続し、定電圧電源からFETのドレインとダイオードに一定電圧を供給したソースフォロア回路で、ISFETとMOSFETのそれぞれのソース電圧の差動出力と共にダイオードなどの温度センサからの溶液温度のデータをA/Dコンバータを通してCPUにデータを送り計算することにより、参照電極の電位とセンサ感度の温度による誤差を補償することによりpHの測定精度を向上させたことを特徴とする。

【0006】

【実施例】 図2は本発明の一実施例構造を示す断面図で、1はP型シリコン基体、2はN型領域で前記P型シリコン基体1と共にPN接合Jにより分離された島状領域I1、I2、I3を形成する。次に3、4は夫々島状領域I1、I2に形成されたソース領域及びドレイン領域で夫々領域上にソース電極S1、S2及びドレイン電極D1、D2が形成され、又領域I1のゲート酸化膜5上にはイオン感応膜ISが被着されてイオン感応電界効果トランジスタISFETを形成し、領域I2のゲート酸化膜5上には金属又はポリシリコンMを被着しメタルゲート（MOS）形電界効果トランジスタ（MOSFET）を形成している。又島状領域I3にはP型拡散領域7及びN型拡散領域8を設けて温度補償用素子としてのダイオードDを形成する。

【0007】 図3は本発明のイオンセンサを利用したイオン測定法を示す回路図で図3では温度補償用ダイオードを除いた例を示す。図3に示すように、同一寸法のISFETとMOSFETワンチップ上に配置し、ドレイン電極共通とし、ISFETのソース電極、メタルゲートFETのソース電極、メタルゲートの電極の4つの電

極を外部に作りだし、ドレイン電圧、ドレイン電流一定のソースフォロア回路構成とする。ここで基準電極は内部液形の銀一塩化銀電極を使用している。この回路でISFETと

(4)

MOSFETのソース電位 V_S はそれぞれ下記の式で表される。 E_{ref} は参照電極電位で、 V_{t1} 、 V_{t2} はそれぞれFETのしきい値電圧である。ISFETでは

【数1】

$$V_{S1} = -\left(\frac{2I_{S1}}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}} + V_G - V_{t1} + \frac{2.303RT}{F}(\text{pH}) - E_{ref}$$

又メタルゲート(MO)では

【数2】

$$V_{S2} = -\left(\frac{2I_{S2}}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}} + V_G - V_{t2}$$

但し、 R は気体定数、 T は絶対温度、 F はファラデー定数である。ここで、 β はFETの構造に関するもので同一とし、また、両者のドレイン電流を同一($I_{S1} = I_{S2}$)とすると、ISFETとMOSFETのソース電位の差は次式となる。

【数3】

$$DV_S = |V_{t1} - V_{t2}| + \frac{2.303RT}{F}(\text{pH}) - E_{ref}$$

また、両者のしきい値電圧の差は一定とすると、ISFETとMOSFETのソース電位の差の温度依存性は次式となる。

【数4】

$$\frac{d(DV_S)}{dT} = \frac{2.303R}{F}(\text{pH}) - \frac{dE_{ref}}{dT}$$

【0008】つまり、ISFETとMOSFETのソー

ス電位の差動出力電圧の温度特性はpH感度と参照電極の電位の温度依存性によることが解る。実際、ISFETのソース電位の温度による変化は $\pm 25^\circ\text{C}$ で $\pm 50\text{mV} \sim \pm 60\text{mV}$ も変化する。一方、MOSFETの方もアース電位に固定されていながら同様の変化をする。しかし、両者の差はドレイン電流の全領域で温度変化が $\pm 25^\circ\text{C}$ の範囲で $\pm 12\text{mV}$ くらいになる。この変化は上記で説明したように、ISFET単体で構成のときのpH感度の温度依存性と参照電極の電位の温度依存性が合わさったものである。以上の原理にもとづき個々のISFETの温度特性が違っていてもISFET/メタルゲートFETのペアをワンチップに配置することにより温度特性の揃ったFETを作ることができるので、二つのFET側の温度変化による出力変化は $1/5$ に再現性良く低減できる。図4は上記構成で温度を $25^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ にステップ状に変化させたときの各FETとその差動出力を比較したもので、温度に対し各センサはすばや

(5)

く応答している。

【0009】図5はPNPのダブルジャンクションにより分離された島状シリコン内にISFETとMOSFETとダイオードをワンチップ化しこのチップ内のISFET/MOSFETペアとダイオードのそれぞれに定電流回路を接続し、定電圧電源からFETのドレインとダイオードに一定電圧を供給したソースフォロア回路として、ISFETとMOSFETのそれぞれのソース電圧とダイオードの順方向降下電圧をA/Dコンバータを通してCPUにデータを送るように構成する。(3)、

(4)式に示すように、差動出力つまり感応膜の起電力はpHに比例し、すなわち1pHあたりの発生起電力mVは表1に示すように、約 $0.2\text{mV}/^\circ\text{C}$ の感度変化となる。

【表1】

温度 ($^\circ\text{C}$)	0	10	15	20	25	30	35	40	50
$2.3026RT/F$ (mV)	54.20	56.19	57.13	58.17	59.16	60.15	61.15	62.14	62.12

一方、一例として、銀一塩化銀電極における電位の温度依存性は表2のように約 $0.7\text{mV}/^\circ\text{C}$ の値であり、マ

イナスの温度係数を持っている。

【表2】

温度 ($^\circ\text{C}$)	10	15	20	25	30	35	40
電位 (mV)	231.1	228.6	225.6	222.3	219.0	215.7	212.1

【0010】一定の工程で製作された銀一塩化銀電極の温度特性は良く揃ったものが出るので、製作された銀

一塩化銀電極の代表的な温度特性を求めることにより正確に参照電極の温度係数を予測できる。上記のこれらの

データをCPUのROMに記憶しておく。ダイオードの順方向電圧降下の温度係数は約 $2.0\text{ mV}/^{\circ}\text{C}$ であるのでその順方向電圧降下から温度センサとして利用できる。ISFET/MOSFETペアと同一チップ上にあるダイオードの順方向電圧降下をセンシングしてA/Dコンバータを通してCPUに温度データを入れてやることにより上記のpH感度の温度係数値である $2.303RT/F$ を決定し、さらに参照電極の温度係数のデータがCPUのROMに入っているのでこれらのデータから高精度の温度補償ができる。この方法で $\pm 25^{\circ}\text{C}$ の温度変化に対して $\pm 0.01\text{ pH}$

(6)

のpH測定精度を実現できる。

【0011】

【発明の効果】本発明により、ワンチップで差動構成ができるので、ペア特性の良く揃ったFETが製作でき、組立製作が簡単で、大幅なコスト低減が実現できる。また $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ の間で、 $\pm 0.2\text{ pH}$ を上回る精度を全ての製作されたpH計で実現できることは、測定精

度とその値の信頼性という点でも効果大である。本発明により、ISFETによるpH測定が、ガラス電極並みにできるので、従来より小形で安価にpHプローブを製作できその効果大である。将来この方法が大部分ガラス電極から置き換えることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の測定方法を示す回路図

【図2】本発明の一実施例構造を示す断面図

【図3】本発明の測定方法を示す構成例図

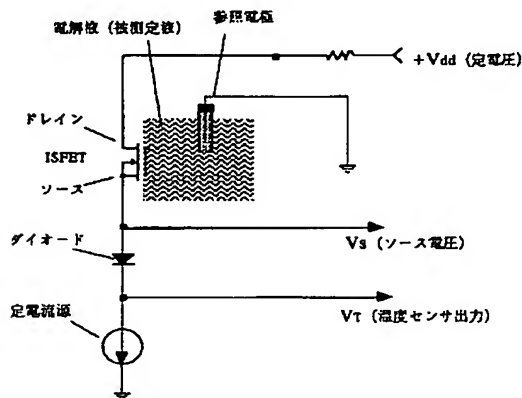
【図4】本発明による温度変化に対する出力変動を示す特性図

【図5】本発明の他の測定方法を示す構成例図

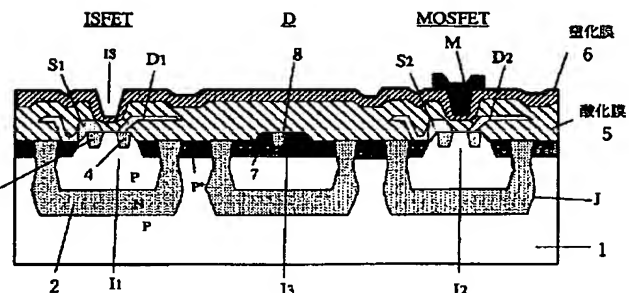
【符号の説明】

ISFET	イオン感応電界効果トランジスタ
MOSFET	メタルゲート電界効果トランジスタ
D	温度補償用ダイオード
I1, I2, I3	島状領域
1	シリコン基体

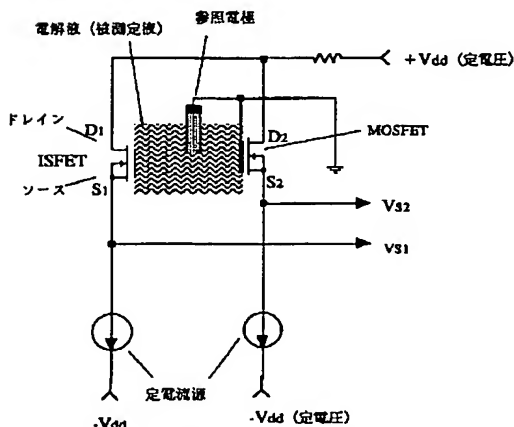
【図1】



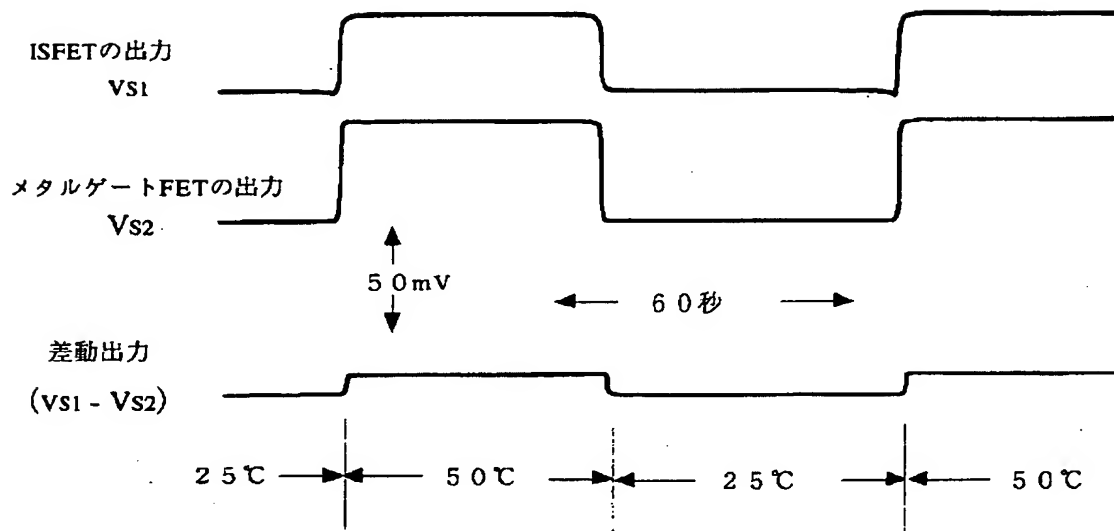
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

